



УКРАЇНА

(19) UA (11) 20868 (13) C1

(51)6 C 10 M 110/02, C 10 M 109/02;
C 11 D 1/48ДЕРЖАВНЕ
ПАТЕНТНЕ
ВІДОМСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІД

(54) АДСОРБЦІЙНО-АКТИВНА ПРИСАДКА "АМІРОЛ-М"

1

(21) 96051930
 (22) 17.05.96
 (24) 19.07.99
 (46) 19.07.99. Бюл. № 4
 (56) Авторское свидетельство СССР № 910713, кл. C 09 G 1/02, 1982.
 (72) Стахурський Олександр Дмитрович, Губанова Валентина Андріївна, Горпінко Юлія Генадіївна, Шапошник Олександр Васильович, Боханов Дмитро Федорович, Македонський Олег Олександрович, Гладкий Федір Федорович, Гладкий Валентин Федорович, Чумак Ольга Петрівна, Виноградний Михайло Миколайович, Гасюк Лариса Василівна, Глущенко Катерина Арсентіївна, Жиліна Світлана Сергіївна, Логачов Володимир Юрійович
 (73) Відкрите акціонерне товариство "Азовські мастила та оливи"
 (57) Адсорбційно-активна присадка, що містить продукт конденсації поліфункціональних кислородсодержащих соединений с триэтаноламином, о т л и ч а ю щ а я с я т е м , ч т о в качестве продукта конденсації поліфункціональних кислородсодержащих соединений с триэтанола-

2

мином она содержит продукт полимеризации и конденсации с триэтаноламином жирных кислот, выделенных из мылосодержащих светлых растительных масел и модифицированных кислородом воздуха до кислотного числа 150–165 мг КОН/г, а также она дополнительно содержит жирные кислоты, выделенные из мылосодержащих светлых растительных масел, причем содержание жирных кислот находится в количестве, необходимом для поддержания соотношения триэтанолового мыла (m) и кислоты (n) в молекуле кислого мыла как 1:3, при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Продукт полимеризации и конденсации с триэтанололамином жирных кислот, выделенных из мылосодержащих светлых растительных масел и модифицированных кислородом воздуха до кислотного числа 150–165 мг КОН/г	75–81
Жирные кислоты, выделенные из мылосодержащих светлых растительных масел	19–25

Изобретение относится к химической и нефтехимической промышленности и касается состава и способа получения адсорбционно-активной присадки, предназначенной для применения в мыловаренной промышленности взамен кокосового масла и в качестве концентрата водо-смешиваемых смазочно-охлаждающих технологических средств (СОТС) для механической обработки металлов в машиностроительной промыш-

ленности, в качестве водорастворимого связующего абразивных композиций (паст и суспензий) для машинной доводки и полирования прецизионных подшипников, а также для обработки полупроводниковых и диэлектрических материалов алмазным инструментом.

Известна смазка технологическая "Гидропол-1", выпускавшаяся Бердянским опытным нефтемаслозаводом, которая

(19) UA (11) 20868 (13) C1

представляет собой триэтаноламиновое производное полифункциональных кислородсодержащих соединений (ПФКС-1) и содержит, мас % полифункциональные кислородсодержащие соединения ПФКС-1 70; триэтаноламин 30.

В настоящее время в связи с закрытием, в основном, по экологическим соображениям производства оксосинтеза органических соединений, в том числе и ПФКС-1 – основного сырья для изготовления смазки "Гидропол-1" – этот продукт не выпускается. Смазкой, альтернативной "Гидрополу-1", отечественная промышленность не располагает. В связи с этим проблема разработки альтернативного смазке "Гидропол-1" продукта из недефицитного сырья, которым располагает Украина, и по технологии, приемлемой в экологическом плане, приобретает особое значение.

Задачей предлагаемого изобретения является разработка состава продукта из недефицитного сырья и экологически приемлемого способа его получения, обеспечивающего селективность образования основного продукта с определенной совокупностью свойств, обуславливающих его применение в качестве заменителя кокосового масла в мыловаренном производстве и эффективного концентрата водо-смешиваемых СОТС многоцелевого назначения.

Поставленная задача достигается тем, что в составе адсорбционно-активной присадки в качестве продукта конденсации полифункциональных кислородсодержащих соединений с триэтаноламином используют продукт полимеризации и конденсации с триэтаноламином жирных кислот, выделенных из соапстоков светлых растительных масел и модифицированных кислородом воздуха до кислотного числа 150–165 мг КОН/г, и дополнительно вводят жирные кислоты, выделенные из соапстоков светлых растительных масел в количестве, необходимом для поддержания соотношения триэтаноламинового мыла (m) и кислоты (n) в молекуле кислого мыла как 1:3, при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Продукт полимеризации и конденсации с триэтаноламином жирных кислот, выделенных из соапстоков светлых растительных масел и модифицированных кислородом воздуха до кислотного числа 150–165 мг КОН/г

75–81

Жирные кислоты, выделенные из соапстоков светлых растительных масел

19–25

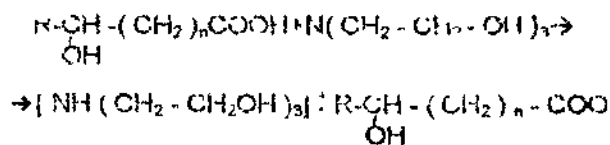
Физико-химическая характеристика исходных сырьевых компонентов приведена в табл.1.

Пример. В аппарат, снабженный перемешивающим устройством, рубашкой для нагрева и охлаждения масляным теплоносителем, барботером воздуха загружают в расчете на 1 т готовой продукции 520 кг смеси кислот, выделенных по общепринятой технологии из соапстоков светлых растительных масел, в основном, подсолнечного, соевого и др. Кислоты характеризовались показателями качества, приведенными в табл.2, пункт 1. Затем поднимают температуру в аппарате до 50–60°C, вводят водный раствор катализатора окисления – перманганата калия в количестве 0,2 вес. % к загружаемым кислотам, начинают перемешивание и барботирование воздуха с расходом 35–40 м³ на 1 т/ч, приступают собственно к осуществлению ступенчатого процесса окисления смеси кислот, обеспечивающего селективность получения конечного продукта. Авторы предлагаемого изобретения стремились синтезировать продукт, альтернативный ПФКС-1, но в большей мере – кислотам касторового масла, так как анализ патентной литературы и практика применения ранее известных разработок показывают целесообразность и эффективность его использования, а сдерживающим началом являются экологически несовершенная технология производства ПФКС-1 и дефицитность касторового масла. Процесс оксосинтеза осуществляют таким образом, чтобы добиться преимущественного возрастания гидроксильного числа, что свидетельствовало бы об образовании оксисоединений, минимального падения йодного числа – сохранение ненасыщенности кислот, и минимального количества смолистых веществ. Для этого, после тщательного перемешивания кислот с катализатором на последующей стадии технологического процесса поднимают температуру в реакторе до 100–105°C, увеличивают расход воздуха до 55–60 м³ 1 т/ч и окисляют продукт в течение 3–4 ч. Первая ступень окисления считается законченной. На первой ступени окисления происходит накопление кислотоподобных продуктов, что ведет к кратковременному возрастанию кислотности на 20–25 мк КОН/г, эфирного числа на 10–15 единиц. Наиболее активно, судя по изменению гидроксильного числа, происходит образование гидроксикислот. Гидроксильное число, отсутствующее в исходных кислотах, достигает 50–60 мг КОН/г, йодное число снижается на 10–15 единиц по сравнению с

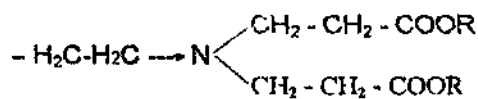
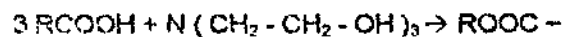
исходными кислотами. Таким образом, на первом этапе окисления образуется продукт, характеризующийся показателями качества, приведенными в табл.2, пункт II. Далее приступают ко второму этапу процесса окисления кислот кислородом воздуха. Во избежание образования дикарбоновых кислот, а также смолоподобных веществ, получающихся в результате сложных реакций между промежуточными продуктами деструктивного окисления исходных жирных кислот, на втором этапе окислительная, не изменяя расход воздуха, снижают температуру в реакторе до 90–95°C и продолжают процесс окисления 8–10 ч. При этом происходит падение кислотного числа до 150–165 мг КОН/г, эфирное число изменяется незначительно, на 2–3 единицы, в такой же мере изменяется и йодное число – уменьшается на 10–15 единиц. Наиболее динамично на этой стадии протекает образование гидроксикислот (моно- и ди-). Гидроксильное число к концу второго этапа процесса окисления достигает 160–170 мг КОН/г. По достижении указанных выше показателей качества оксидата прекращают подачу воздуха, снижают температуру в реакторе до 55–60°C. Процесс получения модифицированных жирных кислот на этом считают законченным. Характеристика оксидата по завершении второго этапа окисления приведена в табл.2, пункт III.

Как показывают данные, приведенные в табл.2, авторам предлагаемого изобретения удалось синтезировать кислородсодержащие соединения нового типа, отличающиеся от известных тем, что при сохранении достаточно высокой ненасыщенности, они довольно вязки и содержат наибольшее количество веществ, нерастворимых в петролейном эфире, но растворимых в спирте, в том числе гидроксикислот (моно- и ди-). Этот продукт по своему составу и свойствам оказался наиболее близким к кислотам натурального происхождения, выделенным из soapстоков касторового масла, основу которого составляют триглицериды рицинолевой кислоты, что и послужило предпосылкой для его эффективного использования в качестве отечественного сырья в производстве адсорбционно-активной присадки.

Технологический процесс приготовления адсорбционно-активной присадки "Амирол-М" далее состоит в следующем. В том же самом реакторе, поднимают температуру до 70–80°C и вводят 260 кг триэтаноламина, перемешивают продукт в течение 1–1,5 ч. При этом частично происходит образование комплексного триэтаноламинового мыла гидроксикислот по реакции



Затем поднимают температуру в реакторе до 140–150°C, выдерживают продукт при этой температуре в течение получаса, после чего снижают ее до 80–90°C. Многофункциональность исходных сырьевых компонентов в условиях предложенного авторами режима технологического процесса обуславливает получение широкой гаммы соединений, обеспечивающих, в конечном счете, эффективность конечного продукта. Так, при совместном нагревании модифицированных жирных кислот и триэтаноламина в интервале температур 90–150°C гидроксикислоты и амины могут вступить в реакцию с образованием сложных эфиров амина:



(радикал содержит OH-группу), внутренних сложных эфиров – лактонов, сложных эфиров, являющихся в то же время оксикислотой – эстолидов, дважды сложных эфиров – латидов. Кроме того, в результате реакции полимеризации и конденсации возможно образование макромолекул сложного состава (типа алкилолаамидов) со специфическими свойствами. Продукт, полученный на описанной выше стадии технологического процесса, довольно щелочной, маловязкий, с высокой пенообразующей способностью, коррозионно- и биологически активный (отрицательно воздействует на кожу). Поэтому на заключительной стадии технологического процесса, не изменяя температурного режима (80–90°C), в реактор вводят 220 кг исходных (не окисленных) жирных кислот, выделенных из soapстоков светлых растительных масел. За счет введения этих кислот температура процесса снижается до 65–75°C. Такое количество кислот – выше стехиометрически необходимого для нейтрализации свободной щелочи и образования среднего мыла – было установлено авторами предлагаемого изобретения в процессе проведения специально поставленных экспериментов, как оптимальное для получения кислого триэтаноламинового мыла:

$m[\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3]^+ \text{COOR}^- n\text{R COOH}$, (m 1, n-3) играющего определенную роль в обеспечении конечного продукта такой совокупностью свойств, как растворимость в жесткой воде, необходимая вязкость, достаточно высокие смазывающие и антикоррозионные свойства, бактерицидная устойчивость и низкая токсичность. Установление оптимального молярного соотношения триэтаноламинового мыла (m) и кислоты (n), равное 1:3, в молекуле кислого мыла также явилось результатом проведения авторами специально поставленных экспериментов. По завершении данной стадии технологического процесса температуру в реакторе снижают до 60-65°C и производят слив готового продукта в тару. Процесс приготовления адсорбционно-активной присадки "Амирол-М" считают законченным.

Примеры образцов предлагаемой адсорбционно-активной присадки "Амирол-М", изготовленных по приведенной выше технологии с указанием концентраций входящих в них компонентов, приведены в табл. 3.

Предложенная авторами стадийность и режим технологического процесса, а также порядок загрузки компонентов и их соотношение, обусловлены целенаправленностью на получение эффективного конечного продукта. Другие варианты технологического процесса, опробованные авторами при разработке предлагаемого состава адсорбционно-активной присадки, приводят к снижению ее качества. Следует отметить, что модифицированные жирные кислоты и вся присадка в целом могут быть получены как в едином технологическом процессе, так и раздельно.

Отдельно полученные модифицированные жирные кислоты могут быть использованы как новый сырьевой компонент в производстве других веществ и материалов. Кроме того, подбор сырьевых компонентов в определенном сочетании и особый способ их технологической обработки позволили авторам получить композицию со свойствами, которые не могли быть прогнозированы, особенно в отношении универсальности ее применения. Зачастую для обеспечения в композициях антикоррозионных, противозадирных и других свойств подбирают состав компонентов, каждый из которых обеспечивает одно функциональное свойство, в то время, как в предлагаемой одной многофункциональной композиции одновременно обеспечивает ряд положительных свойств, необходимых конечному продукту.

Адсорбционно-активная присадка, названная "Амирол-М", представляет собой

сбалансированную композицию водорастворимых адсорбционно-активных, антикоррозионных, противозадирных веществ и характеризуется показателями физико-химических свойств, представленных в табл. 4.

Данные, приведенные в табл. 4, показывают, что адсорбционно-активная присадка "Амирол-М" представляет собой кислый, довольно вязкий продукт с антикоррозионными свойствами, стабильный при хранении. При смешении с водой он также образует стабильные эмульсии, обладающие достаточно высокими смазывающими, антизадирными свойствами с pH среды в пределах 8-9. Опыт эксплуатационных испытаний показал, что присадка обладает биоцидными свойствами (не подвержена воздействию грибов и бактерий), не загнивает. Согласно протоколу первичной токсикологической экспертизы Украинской фармацевтической академии от 08.12.93 г. "Амирол-М" отнесен к IV группе малотоксичных химических соединений. Министерством охраны здоровья Украины и АО "Укрмасложирпром" "Амирол-М" допущен к применению взамен кокосового масла при изготовлении туалетного мыла I и II группы. В качестве оптимального принят образец 3 с наименьшей щелочностью (что наиболее важно при использовании "Амирола-М" взамен кокосового масла в производстве мыла), с наилучшими смазывающими свойствами и стабильностью как самого продукта, так и водного раствора при достаточно высокой кислотности, необходимой для обеспечения биоцидных свойств. Отклонение количественного соотношения компонентов в составах 1 и 5 от заявляемых пределов (образцы 2, 3, 4), вызывают ухудшение антикоррозионных, противозадирных свойств и стабильности рабочих эмульсий. Опытно-промышленные партии присадки "Амирол-М" с физико-химическими характеристиками образцов 2, 3 и 4 испытаны с положительными результатами в мыловаренной промышленности, приняты к широкому внедрению на Украине и проходят испытания в странах СНГ. Так, в мыловаренном цехе АО "НПКК" "Алые паруса" 01.11.94 г. изготовлено туалетное мыло I и II группы без применения кокосового масла. Приготовленное с использованием "Амирола-М" мыло полностью соответствовало требованиям ГОСТ 28546-90. На Винницком и Запорожском масложиркомбинатах присадка "Амирол-М" успешно испытана при изготовлении мыла хозяйственного твердого "Натурального". Потребность в присадке "Амирол-М" только по Запорожскому мас-

ложиркомбинату составляет 120 т на 1996 г. Уникальность свойств присадки "Амирол-М" позволила использовать ее в качестве эффективной СОТС в процессе металлообработки, в том числе на операциях 1 и 2 доводки шариков подшипников, где она заменила ранее применявшуюся смазку "Гидропол-1", снятую с производства из-за дефицитности сырья. На Харьковском тракторном заводе 13.03.95 г. проведены испытания присадки "Амирол-М" на операциях виброполирования и токарно-винторезных станках. Отмечено, что 3%-ный раствор присадки "Амирол-М" обладает высокими мою-

щими, смазывающими, охлаждающими и антикоррозионными свойствами, не токсичен, биологически устойчив. Использование СОЖ на основе присадки "Амирол-М" способствует снижению шероховатости обрабатываемой поверхности. В мае 1995 года 3%-ный раствор присадки "Амирол-М" успешно испытан в воинской части 74218 на токарных, фрезерных и расточных станках. Установлена пригодность "Амирола-М" для применения при механической обработке металлов. Отмечено, что "Амирол-М" не вызывает отрицательного воздействия на состояние здоровья станочников.

15

Таблица 1

Наименование компонентов и их прямое назначение	Показатели качества и их величина	
Жирные кислоты, выделенные из соапстоков светлых растительных масел, выпускаются по технологической карте Бердянским АО "Азмол" от 25.09.95 г. Используют эти кислоты в составах пластичных смазок и СОТС	Групповой состав:	
	Карбоновые кислоты насыщенные	8,3%
	Карбоновые кислоты ненасыщенные	90,0%
	Неомыляемые вещества	1,7%
	Кислотное число	170-190 мг КОН/г
	Эфирное число	3-7 мг КОН/г
	Гидроксильное число	Отсутствие
	Йодное число	105-120 г I ₂ на 100 г продукта
	Содержание веществ, нерастворимых в петролейном эфире, растворимых в спирте	Отсутствие
	Групповой состав:	
Жирные кислоты, выделенные из соапстоков светлых растительных масел, модифицированные, синтезируют в процессе изготовления присадки "Амирол-М". Впервые применены для изготовления адсорбционно-активной присадки "Амирол-М".	Карбоновые кислоты насыщенные	3,0%
	Гидроксикислоты насыщенные	6,0%
	Гидроксикислоты ненасыщенные, содержащие эпокси группу	14,0%
	Неомыляемые вещества	1,2%
	Эфирокислоты	5,0%
	Кислотное число	150-165 мг КОН/г
	Эфирное число	10-18 мг КОН/г
	Гидроксильное число	165-170 мг КОН/г
	Йодное число	80-90 г I ₂ на 100 г продукта
Триэтаноламин выпускают по ТУ 6-02-916-79. Применяется для газоочистки, для получения чистой углекислоты, в парфюмерии, цементной промышленности и др.	Содержание веществ, нерастворимых в петролейном эфире, растворимых в спирте	85-95%

Таблица 2

№ п/п	Продукт	Кислот. число, мг КОН г	Эфирн. число, мг КОН г	Гидрокс. число, мг КОН г	Йодное число, г ₁₂ на 100 г продукта	Содерж. в-в, не- раств. в петрол. эф., рас- творим. в спир- те, %	Вязкость кинема- тич. при 50°C, мм ² /с
I	Жирные кислоты, вы- деленные из мылосточ- ков светлых растительных масел (исходные)	180	5	отс.	118	Отс.	13,4
II	Оксидат после пер- вой ступени окисления	205	15	55	105	39	48,5
III	Оксидат после вто- рой ступени окисления (модифи- цированные жирные кислоты)	160	17	165	90	93	94,4
IV	Жирные кислоты, вы- деленные из мылосточков касторо- вого масла	168	10	136	82	76	134,8
V	Полифункциональ- ные кислородсодер- жащие соединения (ПФКС-1)	310	220	41	2	44	39,5

Таблица 3

Компоненты	Содержание в образцах, мас. %				
	1	2	3	4	5
Продукт полимеризации и конденса- ции с триэтаноламином жирных кис- лот, выделенных из мылосточков светлых растительных масел и модифи- цированных кислородом воздуха до кислотного числа 150-165 мг КОН/г	70	75	78	81	84
Жирные кислоты, выделенные из мылосточков светлых растительных масел	30	25	22	19	16

Таблица 4

Показатели	Образцы					Гидро- пол-1 (прото- тип)
	1	2	3	4	5	
Кислотное число, мг КОН/г	31,3	47,2	52,0	41,8	61,3	85,0
Вязкость кинематическая при 50°C, мм ² /с (ГОСТ 33-82)	440	498	530	541	593	860
Плотность при 20°C, кг/м ³ (ГОСТ 3900-85)	970	1008	1000	1020	1080	1100

Продолжение табл. 4

Показатели	Образцы					Гидро- пол-1 (прото- тип)
	1	2	3	4	5	
Стабильность при хранении (ТУ 38.301-48-49-94, п.4.3)	Выд.	Выд.	Выд.	Выд.	Выд.	Выд.
Коррозионное воздействие на чугуны СЧ-20 ГОСТ 1412-85 (ГОСТ 6243-75, раздел 2.1)	Выд.	Выд.	Выд.	Выд.	Н/выд.	Выд.
Содержание воды (ГОСТ 2477-65)	2,1	2,0	2,4	2,6	2,8	5,0
3%-ная водная смесь						
Стабильность: количество масла или "сливок", выделившихся в теч. 2 ч (ТУ 38.301-48-49-94, п.4.6)	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.	2 мм	Отс.
Значение pH (ГОСТ 6243-75)	9,0	8,1	8,0	8,3	7,9	9,5
Смазывающие свойства на ЧШМ:						
нагрузка сваривания, Н,	1120	1410	1780	1410	1260	1260
кГс	112	141	178	141	126	126
критическая нагрузка, Н,	630	790	890	794	710	710
кГс	63	79	89	79	71	71
индекс задира, I_z	40,6	49,8	56,3	51,9	44,0	43,9

Упорядник

Техред М.Келемеш

Коректор О.Обручар

Замовлення 4687

Тираж

Підписне

Державне патентне відомство України,
254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8

Відкрите акціонерне товариство "Патент", м. Ужгород, вул.Гагаріна, 101